

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-283304

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl.

H01G 9/24

H01G 9/02

H01G 9/05

H01G 13/00

(21)Application number : 04-103621

(71)Applicant : ELNA CO LTD  
ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1992

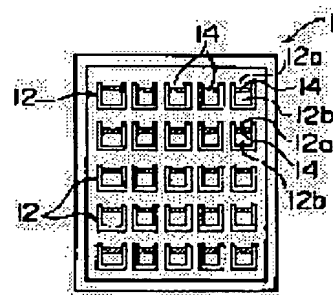
(72)Inventor : HITOSUGI KENICHI  
TASHIRO WATARU  
OKUBO SATORU  
KAZUHARA MANABU

## (54) MANUFACTURE OF SOLID-STATE ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a solid-state electrolyte made of a conductive polymer substance in a flow process.

CONSTITUTION: A plurality of capacitor element foils 12 are formed by U-shaped cutouts in a sheet of mother metal foil, where every element foil 12 is overlaid with a resist layer 14 to isolate into an anode extraction zone 12a and an anode foil zone 12b, and the anode foil zone 12b is coated with a monomer solution and then with an oxidizer solution to form a chemical oxidizing polymer film and then an electrolytic polymer film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-283304

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | FI      | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|---------|--------|
| H 0 1 G                  | 9/24  | A       | 7924-5E |        |
|                          | 9/02  | 3 3 1   | 7924-5E |        |
|                          | 9/05  | H       | 7924-5E |        |
|                          | 9/24  | C       | 7924-5E |        |
|                          | 13/00 | 3 7 1 F | 9174-5E |        |

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-103621

(22)出願日 平成4年(1992)3月30日

(71)出願人 000103220

エルナー株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 一杉 健一

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 田代 亘

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(74)代理人 弁理士 大原 拓也

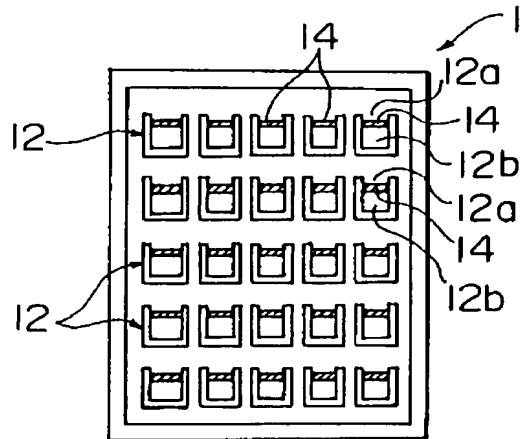
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】 導電性高分子物質よりなる固体電解質を一連の流れ作業で形成する。

【構成】 シート状のマザー金属箔10にコ字状の切込溝により複数個のコンデンサ素子箔12を形成し、その各素子箔12にレジスト層14を形成して陽極引出部12aと陽極箔部12bとに分離し、同陽極箔部12bにモノマー溶液を塗布し、次いで酸化剤溶液を塗布して化学酸化重合膜を形成した後、電解重合膜を形成する



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 予めエッチング処理された弁作用金属からなるシート状のマザー金属箔に誘電体酸化被膜を形成し、同マザー金属箔にほぼ直角に交わる三辺を有するコ字状の切込溝により複数のコンデンサ素子箱を形成し、再化成によりその切口部に誘電体酸化被膜を形成した後、上記各コンデンサ素子箱の所定部位にレジスト層を形成して同コンデンサ素子箱を陽極引出部と陽極箔部とに分離し、同陽極箔部に複素環式化合物のモノマー溶液を塗布し、次いで酸化剤溶液を塗布して化学酸化重合膜を形成した後、上記マザー金属箔全体を所定の電解重合液中に浸漬し、その電解重合槽側をマイナスとし各化学酸化重合膜にプラス側給電端子を接触させて重合電圧を印加してその化学酸化重合膜上に導電性高分子物質よりなる電解重合膜を形成するようにしたことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 上記モノマー溶液の塗布および上記酸化剤溶液の塗布は、上記マザー金属箔をほぼ水平とした状態で、それらの溶液をノズルにて上記陽極箔部に向けて滴下することにより行なわれることを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 上記マザー金属箔において上記コンデンサ素子箱はその各々が複数行、複数列のマトリクス状配列に沿って設けられているとともに、上記給電端子は上記マザー金属箔と対向する電気絶縁性基板上に上記コンデンサ素子箱の各々に対応するように配置されていることを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項4】 上記給電端子は上記化学酸化重合膜に対する接触部が所定の湾曲面に形成されていることを特徴とする請求項1または3に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解コンデンサの製造方法に関し、さらに詳しく言えば、導電性高分子物質からなる固体電解質を備えた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 固体電解コンデンサにおいては、その固体電解質として導電性高分子物質（例えばポリピロール）を用いることにより、二酸化マンガンを固体電解質とする固体電解コンデンサに比べて等価直列抵抗および漏れ電流をより小さくすることができる。

【0003】 この種の固体電解コンデンサを製造するに際しては、図7に例示されているように、まず、誘電体酸化皮膜を形成できる金属板、例えば帯状をなすアルミニウム箔1を用意し、同アルミニウム箔1を櫛歯状に形成してその片側にコンデンサ素子箱となる複数の突起部2…を連設する。

【0004】 次ぎに、この各突起部2の基部側に電気絶縁性を有する樹脂コートもしくは樹脂テープよりなるレジスト層3を設けて、同突起部2を陽極引出部2aと陽極箔部2bとに区分する。

【0005】 そして、その各陽極箔部2bに次ぎのようにして化学酸化重合膜を形成する。まず、同陽極箔部2bを例えばピロールモノマーを含む溶液中に浸漬し、次いで所定の酸化剤溶液に浸漬することにより、陽極箔部2b上に化学酸化重合膜を形成する。

【0006】 しかる後、電解重合液中に浸漬して電解重合法により同化学酸化重合膜上に導電性高分子物質よりなる電解重合膜を形成する。すなわち、電解重合槽側を陰極とし、化学酸化重合膜に陽極側給電端子を接触させて重合電圧を印加する。

【0007】 そして、図示されていないが、電解重合膜上に陰極引出層としてのカーボン層および銀層を順次形成する。このように、実際の製造工程においては、1枚のアルミニウム箔1から突起部2の数に相当する、例えば50個のコンデンサ素子を得るようにしている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来例では、突起部2の基部側にレジスト層3を設けて同突起部2を陽極引出部2aと陽極箔部2bとに区分し、化学重合時にその化学重合液が陽極引出部2a側に這い上がらないようにしている。

【0009】 しかしながら、そのためにはかなり精度が高い液面管理が要求され、これが生産性を悪くしている。また、酸化剤液中に浸漬する際、余剰のモノマーの混入により酸化剤液中に余剰のポリマーが生成し、酸化剤液の老廃が早くなるため、頻繁にその溶液を交換しなければならない。

【0010】 したがって、その交換に要する手間がかかるばかりでなく、酸化剤の消費量が多くなりコスト的にも好ましくない。

【0011】 また、電解重合を行なうにあたって、陽極側給電端子の先端部を鉤形に曲げてその端部を化学酸化重合膜に接触させるようにしているが、これによると局部的に大きな機械的ストレスがかけられ陽極酸化皮膜に損傷を与えることになるとともに、電解重合終了後に給電端子を引き離す際、その周辺の電解重合膜が剥離する現象を呈するため、ショート不良が多発する。

【0012】 さらには、化学重合および電解重合工程などにおいては、上記のように櫛歯状に形成されたアルミニウム箔1の所定枚数をキャリング用の枠に保持させ、それを1ロット単位として処理しているため、各工程を自動機による一連の流れ作業工程とすることが困難であった。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記従来の事情に鑑みなされたもので、その構成上の特徴は、予めエッ

チング処理された弁作用金属からなるシート状のマザー金属箔に誘電体酸化被膜を形成し、同マザー金属箔にほぼ直角に交わる三辺を有するコ字状の切込溝により複数個のコンデンサ素子箔を形成し、再化成によりその切込部に誘電体酸化被膜を形成した後、上記各コンデンサ素子箔の所定部位にレジスト層を形成して同コンデンサ素子箔を陽極引出部と陽極箔部とに分離し、同陽極箔部に複素環式化合物のモノマー溶液を塗布し、次いで酸化剤溶液を塗布して化学酸化重合膜を形成した後、上記マザー金属箔全体を所定の電解重合液中に浸漬し、その電解重合槽側をマイナスとし各化学酸化重合膜にプラス側給電端子を接触させて重合電圧を印加してその化学酸化重合膜上に導電性高分子物質よりなる電解重合膜を形成するようにしたことにある。

【0014】この場合、モノマー溶液の塗布および酸化剤溶液の塗布は、マザー金属箔をほぼ水平とした状態で、それらの溶液をノズルにて陽極箔部に向けて滴下することにより行なうことが好ましい。

【0015】また、マザー金属箔においてコンデンサ素子箔はその各々が複数行、複数列のマトリクス状配列に沿って設けられているとともに、給電端子はマザー金属箔と対向する電気絶縁性基板上にコンデンサ素子箔の各々に対応するように配置されていることが好ましい。

【0016】そして、給電端子は化学酸化重合膜に対する接触部が所定の湾曲面に形成されているとともに、各陽極箔部上の化学酸化重合膜に対応するようにその複数個が電気絶縁性基板に取り付けられていることが好ましい。

【0017】化学重合は、まず陽極箔部にモノマーと非水溶媒を含む水溶液を所定量滴下し、同陽極箔部の細孔内にモノマーを導入する。このモノマー液としては、例えば10～50wt%のピロールを含む水・エタノールの混合水溶液などが用いられ、その滴下量は、陽極箔部の大きさが縦横ともに3mmの場合、0.1～5μl(リットル)、好ましくは0.3～2μlの範囲とされる。液温は0～50℃、好ましくは5～25℃の範囲とされる。

【0018】次いで、同陽極箔部上に酸化剤と支持電解質を含む水溶液を所定量滴下し、同陽極箔部表面および細孔内のモノマーを導電性高分子に重合する。酸化剤としては、例えば0.05～0.5mol/lの支持電解質を含む(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、FeCl<sub>3</sub>もしくはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>などから選択することができる。

【0019】その滴下量は、0.5～10μl、好ましくは1～5μlの範囲とされる。液温はモノマー液と同じく0～50℃、好ましくは5～25℃の範囲とされる。

【0020】また、電解重合液はモノマーと支持電解質と溶媒からなる。モノマーの濃度は0.01～5.0mol/l、好ましくは0.05～3.0mol/lが良

い。支持電解質の濃度は0.01～5.0mol/l、好ましくは0.05～3.0mol/lが良い。

【0021】モノマーとしては、ピロールのほかに、チオフェン、フランなどの複素環式化合物を用いることができる。

【0022】また、酸化剤としては、上記の過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素などのほかに、ヨウ素、臭素、ヨウ化臭素などのハロゲン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、塩化モリブデンなどの金属ハロゲン化物、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸、クロロ硫酸などのプロトン酸、三酸化イオウ、二酸化窒素などの含酸素化合物、過酢酸、ジフルオロスルホニルパーオキサイドなどの過酸化化合物、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄などの鉄化合物、硝酸第2銅、硫酸銅などの銅化合物などが用いられる。

【0023】支持電解質には、P-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸、安息香酸、アジピン酸、シュウ酸、フタル酸などのカルボン酸、フェニルリン酸、ナフチルリン酸などのリン酸、フェニルホウ酸などのホウ酸が単独でもしくは混合して用いられる。

【0024】溶媒としては、水のほかに非水溶媒としてエタノール、メタノールなどのプロトン性溶媒と、アセトニトリル、プロピレンカーボネイト、N、N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性溶媒が単独でもしくは混合して用いられる。溶媒の種類は支持電解質により適宜選択される。

【0025】用いられる弁作用金属箔としては、アルミニウム、タンタル、チタンもしくはニオブなどの20～300μmの薄箔が好ましい。

【0026】

【作用】シート状のマザー金属箔にほぼ直角に交わる三辺を有するコ字状の切込溝により複数個のコンデンサ素子箔を形成し、その各々の陽極箔部にモノマー溶液および酸化剤溶液を滴下して塗布するようにしたことにより、特に化学重合工程をシート状のマザー金属箔を1単位として流れ作業的に行なうことができる。

【0027】また、滴下方式としたことにより、液面管理が不要になるとともに、特に酸化剤の無駄な消費が抑えられる。

【0028】他方、シート状のマザー金属箔にコンデンサ素子箔の各々を複数行、複数列のマトリクス状配列に沿って設けるとともに、電解重合時に使用される給電端子をマザー金属箔と対向する電気絶縁性基板上にコンデンサ素子箔の各々に対応するように配置することにより、生産性がより高められる。

【0029】そして、給電端子の化学酸化重合膜に対する接触部を湾曲面状とすることにより、陽極箔部への局部的なストレスが緩和されるとともに、電解重合終了後

において給電端子を電解重合膜の剥離を殆ど伴うことなく引き離すことができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。まず、図1に示されているように、縦60mm×横50mmのアルミニウムエッチド箔（厚さ90～100μm）を33Vにて陽極酸化し、その表面に誘電体酸化皮膜を形成し、これをマザー金属箔10とした。

【0031】このマザー金属箔10の周縁に治具としてのフレーム11を取り付け、プレス工程において同マザー金属箔10に複数のコンデンサ素子箔12…を形成した。

【0032】このコンデンサ素子箔12は、ほぼ直角に交わる三辺を有するコ字状の切込溝13をプレスにて打ち抜くことにより形成され、この例では一枚のマザー金属箔10に5行5列の計25個のコンデンサ素子箔12を形成した。

【0033】そして、マザー金属箔10全体を化成液中に浸漬し、33Vにて再度陽極酸化を行ない、その切り口部分を含めて誘電体酸化皮膜を形成した。

【0034】次に、図2に示されているように、各コンデンサ素子箔12の基部側の表裏両面にレジスト層14を形成し、同コンデンサ素子箔12を陽極引出部12aと陽極箔部12bとに分離した。この場合、陽極箔部12bの大きさは縦横ともに3mmとした。

【0035】レジスト層14にはエポキシ樹脂を用いたが、シリコン樹脂などの撥水性樹脂であれば良い。また、塗布はスクリーン印刷によったが、オフセット印刷でも良い。

【0036】しかる後、図3に示されている自動機にて化学酸化重合膜を形成した。すなわち、この装置はレジスト層14が形成されたマザー金属箔10をストックする製品供給部20、モノマー液滴下部21、酸化剤滴下部22、シャワー洗浄槽23、乾燥炉24および製品収納部25を備えている。

【0037】まず、マザー金属箔10を製品供給部20から図示しない搬送手段により水平状態としてモノマー液滴下部21に搬送した。同モノマー液滴下部21には、図4に示されているようなディスペンサーノズル21aが用意されていて、同ノズル21aによりモノマー液を陽極箔部12bの各々に滴下した。なお、裏面側に対する滴下は、図示しない反転装置によりマザー金属箔10を裏返しにして行なった。

【0038】モノマー液としては、例えば10～50wt%のピロールを含む水・エタノールの混合水溶液などが用いられるが、この例ではそのピロール含有率を40wt%とした。また、その滴下量は、0.1～5μl、好ましくは0.3～2μlの範囲であるが、この例ではその滴下量を1μlとした。液温は0～50℃、好ましく

は5～25℃であるが、この例ではその液温を10℃とした。

【0039】この実施例では、X-Y方向に移動し得る1つのディスペンサーノズル21aにて25箇所の陽極箔部12bにモノマー液を滴下するようにしているが、コンデンサ素子箔12の1列（もしくは1行）に対応して、5個並べて配置しても良いし、また、その全部に対応して25個配置しても良い。

【0040】引き続き、マザー金属箔10を酸化剤滴下部22に搬送し、各陽極箔部12bに対して酸化剤を滴下した。この酸化剤滴下部22にもモノマー滴下部21と同様のディスペンサーノズルが設けられており、この実施例では同ノズルより酸化剤として過硫酸アンモニウムを0.3mol/l、支持電解質としてP-トルエンスルホン酸を0.1mol/lを含む酸化剤液を一つの陽極箔部12bあたり6μl滴下した。裏面に対する滴下は、図示しない反転装置によりマザー金属箔10を裏返すことにより行なった。

【0041】上記のようにして陽極箔部12b上に化学酸化重合膜を形成した後、洗浄槽23にて余剰のポリマーを洗い落とし、次いで乾燥炉24で乾燥し、マザー金属箔10を製品収納部25に回収した。

【0042】なお、化学酸化重合膜の付着量が少ない場合には、上記処理を数回繰り返せば良い。酸化剤、支持電解質とともに上記以外のものを使用しても、同様な導電性高分子物質からなる化学酸化重合膜が得られる。

【0043】次に、マザー金属箔10をアジピン酸アンモニウム水溶液および磷酸アンモニウム水溶液にて再化成した後、図5に示されているように、給電治具30にセットした。

【0044】この給電治具30は電気絶縁性の基板31を備え、同基板31には各陽極箔部12bに対応する数、すなわち25個の給電端子32…が設けられている。給電端子32はステンレスもしくは白金よりなるが、この場合、各給電端子32は図6に拡大して示されているように、陽極箔部12b上の化学酸化重合膜に対して所定の曲率を有する湾曲面で接触するようにほぼU字状に形成されている。

【0045】この実施例において、各給電端子32は基板31の裏面側において直列に配線されているとともに、図示しない直流電源のプラス側端子に接続されている。

【0046】マザー金属箔10を給電治具30に組み合わせることにより、陽極箔部12b上の化学酸化重合膜に対して各給電端子32が接触し、このようにした状態で電解重合液に浸漬し、その電解重合槽側をマイナス、給電端子32側をプラスとして定電流（電流密度：10mA/平方ミリメートル）にて電解重合を行ない、化学酸化重合膜上に電解重合膜を形成した。

【0047】電解重合液には、導電性高分子単量体とし

てのピロールモノマーを0.2mol/l、支持電解質としてアルキルナフタレンスルホン酸を0.2mol/lを含む水溶液中を用いた。なお、導電性高分子単量体および支持電解質を上記以外のものとしても、同様の導電性高分子物質よりなる電解重合膜17が得られる。

【0048】十分に洗浄および乾燥を行なった後、電解重合膜上に陰極引出層としてのカーボン層およびコート銀層を形成し、所定幅の陽極引出部12aを残してコンデンサ素子箔12をマザー金属箔10から切り離した。

【0049】そして、陽極引出部12aをリードフレームの陽極端子板に溶接するとともに、コート銀層側に同リードフレームの陰極端子板を導電性接着剤にて取り付け、成型金型内においてモールド外装を施し、チップ形固体電解コンデンサを得た。

【0050】このようにして得られたチップ形固体電解コンデンサ100個について、固体電解質の這い上がり\*

\*に起因する漏れ電流不良を調べたところ、結果は0/100、すなわち不良率0%であった。また、給電端子に起因する漏れ電流不良に関しては2/100で、不良率は2%であった。

【0051】これに対して、先に図7に関連して説明した従来例によるチップ形固体電解コンデンサ100個について調べたところ、固体電解質の這い上がりによって起因する漏れ電流不良は5/100で、不良率5%を示し、給電端子に起因する漏れ電流不良に関しては7/100で、不良率は7%であった。

【0052】また、総合的な生産性については、従来例の場合を100とすると、上記実施例ではその10倍の1000という評価が得られた。参考までに、上記実施例と従来例の比較結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

|     | 漏れ電流不良発生率      |         |        | 生産性  |
|-----|----------------|---------|--------|------|
|     | 固体電解質の這い上がりによる | 給電端子による | 合計     |      |
| 実施例 | 0/100          | 2/100   | 2/100  | 1000 |
| 従来例 | 5/100          | 7/100   | 12/100 | 100  |

なお、上記実施例では給電端子の一例としてはばU字状にした例しか示されていないが、化学酸化重合膜に接触する部位を例えば球状体もしくは半球体などとしても良い。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、シート状のマザー金属箔に複数のコンデンサ素子箔を形成し、その各々の陽極箔部にモノマー溶液および酸化剤溶液を塗布するようにしたことにより、特に化学重合工程をシート状のマザー金属箔を1単位として流れ作業的に行なうことができ、従来に比べてその生産性を飛躍的に向上させることができる。

【0055】また、液面管理が不要になるとともに、特に酸化剤の無駄な消費が抑えられ、さらには給電端子の化学酸化重合膜に対する接触部を湾曲面状とすることにより、陽極箔部への局所的なストレスが緩和され、しかも電解重合終了後において給電端子を電解重合膜の剥離を殆ど伴うことなく引き離すことができるため、漏れ電流不良の発生をも防止することができる、という効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に関するもので、シート状のマザー金属箔に複数のコンデンサ素子箔を形成した状態を示した正面図。

【図2】図1の各コンデンサ素子箔にレジスト層を形成した状態を示した正面図。

【図3】本発明に用いられる化学酸化重合膜形成用自動装置の斜視図。

【図4】ノズルからコンデンサ素子箔にモノマー液を滴下する状態を示した斜視図。

【図5】給電治具とマザー金属箔とを分離して示した斜視図。

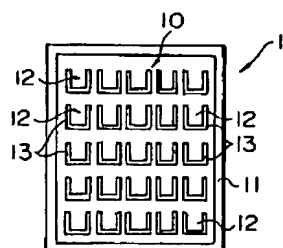
【図6】化学酸化重合膜に対する給電端子の接触状態を示した要部拡大斜視図。

【図7】従来の化学酸化重合膜の形成方法を説明するための概略図。

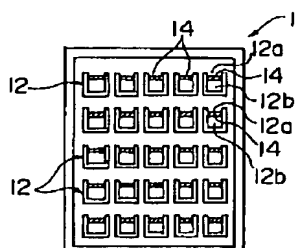
【符号の説明】

- 10 マザー金属箔
- 11 フレーム
- 12 コンデンサ素子箔
- 13 切込溝
- 14 レジスト層
- 21 モノマーのか部
- 22 酸化剤滴下部
- 30 給電治具
- 31 基板
- 32 給電端子

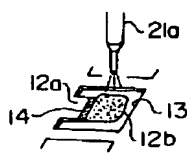
【図1】



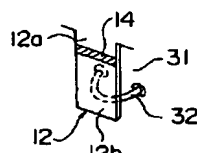
【図2】



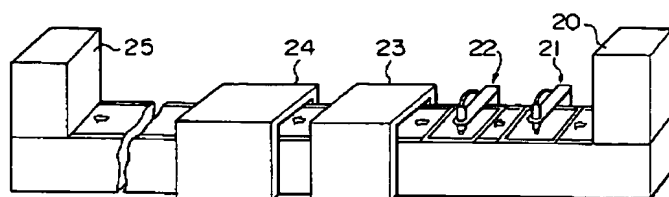
【図4】



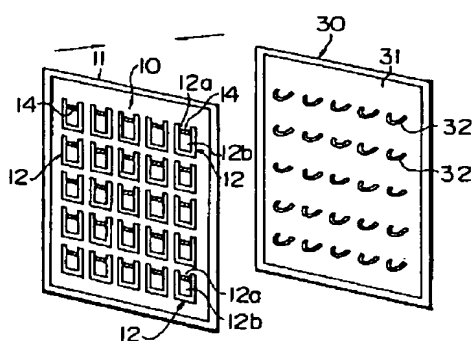
【図6】



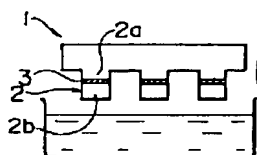
【図3】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 大久保 哲  
神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号  
エルナー株式会社内

(72)発明者 数原 学  
神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号  
エルナー株式会社内